Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber die

Einwirkung von Aldehyden und von Carbonylchlorid auf Diamine.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

Sonnabend, den 10. August 1901, Mittags 12 Uhr,

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Konrad Jaross
aus Rawitsch.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Emil Rieger**
Herr cand. phil. **Georg Schwabbauer.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1901

Meiner lieben Mutter

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0025

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1900 und im Wintersemester 1900/1901 im chemischeu Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. A. Ladenburg

für das mir während meiner Studienzeit bewiesene Wohlwollen und Interesse, und meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdocenten

Dr. M. Scholtz

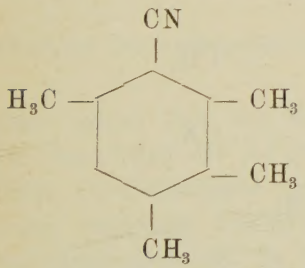
für die Anregung und bereitwillige Unterstützung bei Ausführung der nachstehenden Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Privatdocenten

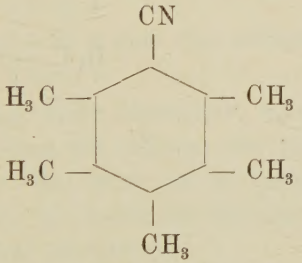
Dr. W. Herz

sage ich meinen besten Dank für seine freundlichen Ratschläge.

Die schon lange in zahlreichen Fällen beobachtete Erscheinung, dass chemische Reaktionen bei organischen Verbindungen mit sonst als reaktionsfähig bekannten Atomgruppen mitunter ganz ausbleiben oder nur schwierig stattfinden, hat erst neuerdings durch die sterische Betrachtungsweise der organischen Körper eine Erklärung gefunden. Es zeigte sich, dass in allen diesen Fällen die betreffenden Atomgruppen durch die räumlichen Verhältnisse des Moleküls der Fähigkeit beraubt werden, in der ihnen sonst eigentümlichen Weise zu reagieren. A. W. Hoffmann[1]) beobachtete in den Jahren 1884 und 1885 die Erscheinung, dass ein Tetramethylbenzonitril, sowie das Pentamethylbenzonitril



Tetramethylbenzonitril

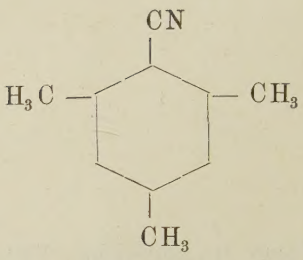


Pentamethylbenzonitril

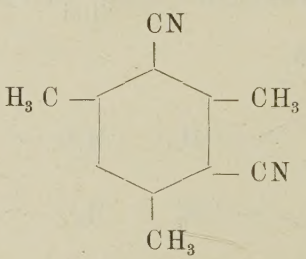
weder in die zugehörigen Säureamide übergeführt werden können, noch zu den entsprechenden Säuren verseifbar sind. Ebenso machten Küster und Stallberg[2]) die Beobachtnug, dass das symmetrische Trimethylbenzonitril

[1]) Ber. 17, 1915 und 18, 1825.

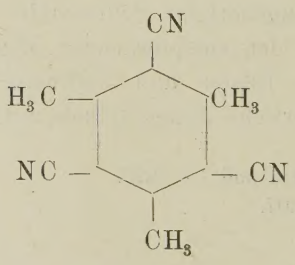
[2]) Ann. 278, 207.



der Verseifung unzugänglich ist. Ein Vergleich der Formeln dieser drei unverseifbaren Nitrile zeigt, dass bei allen die dem Cyan benachbarten Benzolwasserstoffatome durch Methylgruppen vertreten sind, so dass es begründet erschien, das Ausbleiben der Verseifung der schützenden Wirkung dieser Alkyle zuzuschreiben. Eine bedeutende Stütze erhielt diese Erklärung durch den Umstand, dass auch im Mesitylendicarbonsäurenitril



und im Mesitylentricarbonsäurenitril

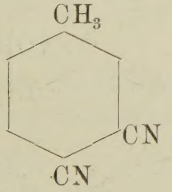


sich alle Cyangruppen als unverseifbar erwiesen. Pinner[1]) hat ähnliche Beobachtungen bei einer anderen, den Nitrilen gemeinsamen Reaktion gemacht.

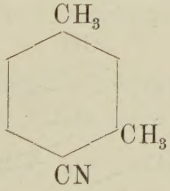
Im allgemeinen liefern bekanntlich die Nitrile, mit der aequivalanten Menge Alkohol gemischt, beim Einleiten von Chlorwasserstoff Imidoäther.

$$R \cdot CN + C_2H_5 \cdot OH + HCl = R \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\!\!= NH \\ \diagdown O.C_2H_5 \end{matrix} + HCl$$

Diese Reaktion tritt indessen bei dem Nitril der Homophtalsäure: $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ CN & 3 \\ CN & 4 \end{cases}$ nur bei einer der beiden Nitrilgruppen ein: $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CN \\ C \begin{matrix} \diagup\!\!\!\!= NH \\ \diagdown O \cdot C_2H_5 \end{matrix} \end{cases}$ während die Nitrile der Isophtalsäure $C_6H_4 \begin{cases} CN & 1 \\ CN & 3 \end{cases}$ und der Terephtalsäure $C_6H_4 \begin{cases} CN & 1 \\ CN & 4 \end{cases}$ ohne weiteres die erwarteten Diimidoäther liefern. Auch das Nitril der Isoxylidinsäure: $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ CH_3 & 3 \\ CN & 4 \end{cases}$ und der α-Naphtoësäure zeigen sich der Reaktion nicht zugänglich, während bei dem Nitril der β-Naphtoësäure die Bildung des Imidoäthers mit Leichtigkeit eintritt. Ein Blick auf die Stellung, welche diejenigen Nitrilgruppen, bei denen die Bildung der Imidoäther ausbleibt, im Molekül einnehmen,

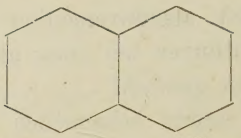


Nitril der Homophtalsäure



Nitril der Isoxylidinsäure.

[1]) Ber, 23, 2917.



Nitril der α-Naphtoësäure

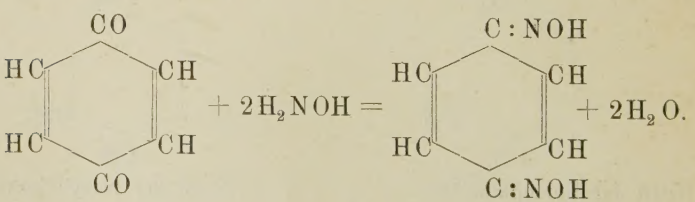
zeigt, dass sie alle in Orthostellung zu einem Benzolkohlenstoffatom stehen, welches einen Substituenten trägt. Dass die gegenseitige Stellung der Substituenten ausschlaggebend ist für das Ausbleiben oder den Eintritt der Reaktion, geht am deutlichsten aus dem verschiedenen Verhalten isomerer Verbindungen, z. B. der Nitrile der o- und p-Toluylsäure hervor, von denen nur die p-Verbindung einen Imidoäther bildet. Der hindernde Einfluss anderer Substituenten zeigt sich zum Beispiel darin, dass weder o-Nitro-noch

o-Amido-p-Tolylsäurenitril $C_6H_3\begin{cases}CH_3\ 1\\NO_2\ 3\\CN\ 4\end{cases}$ und $C_6H_3\begin{cases}CH_3\ 1\\NH_2\ 3\\CN\ 4\end{cases}$

Imidoäther bilden.

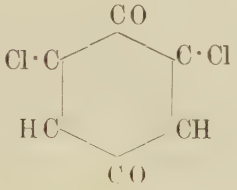
Auf einem anderen Gebiete zeigten die Untersuchungen Kehrmanns[1]), dass sehr reaktionsfähige Gruppen, wenn sie an einen aromatischen Kern gebunden sind, durch die Nachbarschaft von Orthosubstituenten unfähig werden, in der ihnen sonst eigentümlichen Weise zu reagieren, und zwar handelte es sich hier zunächst um den sterischen Einfluss von Halogenen.

Die Chinone vereinigen sich mit Hydroxylamin unter Wasseraustritt zu Dioximen:



[1]) Ber. 21, 3315. Journ. pract. Chem. 40,257.

Ist aber eine der beiden Carbonylgruppen zwischen zwei Halogenatomen eingeschlossen, wie beim meta-Dichlorchinon



so wirkt das Hydroxylamin auf die, den beiden Chloratomen benachbarte Carbonylgruppe nicht ein und es entsteht nur ein Monoxim. Dementsprechend findet beim Tetrachlorchinon, dem Chloranil, eine Oximbildung überhaupt nicht statt.

Nietzki und Schneider[1]), ferner Herzig und Zeisel[2]) zeigten, dass auch Alkyle denselben Einfluss ausüben, woraus hervorgeht, dass diese Wirkung keineswegs von dem chemischen Charakter der Substituenten, etwa von dem negativen Charakter der Chloratome, sondern einzig und allein von der Raumerfüllung der Substituenten abhängt[3]).

Diesen Untersuchungen schlossen sich nach und nach eine grosse Anzahl weiterer Beobachtungen über den Einfluss kohlenstoffhaltiger Substituenten auf den Verlauf der Reaktion an.

In den engeren Rahmen der hier zu besprechenden Gesetzmässigkeiten gehört vor allem das grosse Gebiet der Beeinflussung der Ringbildung durch Orthosubstituenten. Wertvolles Material für unsere Kenntnis in dieser Richtung hat besonders M. Scholtz durch mannigfache Untersuchungen geliefert.

Den die Ringbildung verhindernden Einfluss von Orthosubstituenten beobachtete Scholtz zum ersten Male bei seinen

---

[1]) Ber. 27, 1431.

[2]) Ber. 21, 3493.

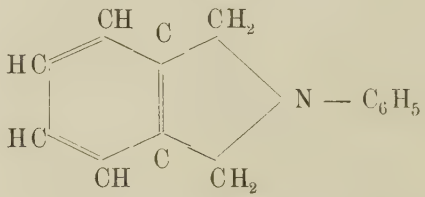
[3]) Vergl. M. Scholtz: Der Einfluss d. Raumerfüllung d. Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen. Stuttgart 1899.

Untersuchungen über das Verhalten primärer und sekundärer Amine gegen Ortho-xylylenbromid: $C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}$ [1])

Die Einwirkung dieses reaktionsfähigen Körpers auf primäre Amine führte, wie sich in Anbetracht der Leichtigkeit, mit der sich fünfgliedrige Stickstoff-Kohlenstoff-Ringe bilden, voraussehen liess, zu am Stickstoff substituierten Derivaten des Xylylenimins:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + H_2N\cdot R = C_6H_4\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}N\cdot R + 2HBr$$

So reagierte Anilin mit o-Xylylenbromid unter Bildung von N-Phenyl-Dihydroisoindol:



In gleicher Weise wirkte o-Xylylenbromid auf m- und p-Toluidin stets unter Bildung von m- bezw. p-Tolyl-Dihydroisoindol:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\cdot$$

In Orthostellung zur Amidogruppe substituierte Benzolabkömmlinge zeigten dagegen gegen o-Xylylenbromid eine merkwürdige Verschiedenheit von den genannten drei Körpern: Es wirken hier, gleichviel in welchem Mischungsverhältnis die beiden Substanzen stehen, immer zwei Moleküle des Ortho-Amins auf ein Molekül o-Xylylenbromid unter Bildung eines sekundären Diamins nach der Gleichung:

---

[1]) Ber. 31. 414 ff.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2\,Br\\CH_2\,Br\end{matrix} + 2\,H_2N\cdot R = C_6H_4\begin{matrix}CH_2-NH-R\\CH_2-NH-R\end{matrix} + 2HBr.$$

Diese Wahrnehmung machte Scholtz zuerst am Ortho-Toluidin. Um aber sicher zu gehen und zu beweisen, dass hier ein Einfluss der Konstitution auf das Ausbleiben der Ringbildung vorliegt, wurde das Verhalten des as-m-Xylidins und des Pseudo-Cumidins geprüft, wobei sich zeigte, dass beide Verbindungen nur zu den entsprechenden Diaminen:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2-NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2\\CH_2-NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2\end{matrix}\quad (CH_3:CH_3:NH=1:3:4)$$

beziehungsweise

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2-NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3\\CH_2-NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3\end{matrix}\quad (CH_3:CH_3:CH_3\,NH= = 1:3:4:6)$$

führen, während die Bildung von Isoindolderivaten infolge des Einflusses der der Aminogruppe benachbarten Methylgruppe ausbleibt.

Dass die Reaktion zwischen Dibromiden und primären Aminen auch in anderer Richtung verlaufen kann, zeigt das Verhalten von o-Anisidin gegen o-Xylylenbromid. Während p-Anisidin N-Anisyldihydroisoindol lieferte, wird durch o-Anisidin im o-Xylylenbromid nur ein Bromatom ersetzt, so dass die Verbindung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2\,Br\\CH_2\cdot\underset{1}{N}H\cdot C_6H_4\cdot\underset{2}{O}CH_3\end{matrix}$$ entsteht.

Ebenso wie o-Anisidin verhält sich α-Naphtylamin; auch hier wirkt der zweite Benzolkern wie ein Orthosubstituent: d. h. er verhindert die Ringschliessung.

Eine weitere Bestätigung des Einflusses der sterischen Verhältnisse auf die Ringbildung hoffte Scholtz durch das Verhalten des Benzylamins zu gewinnen. Er sagt hierüber:[1]) „Alle bisher untersuchten Verbindungen tragen die Amido-

[1]) a. a. O. Seite 417

gruppe direkt am Benzolkern, auch die nicht in der Orthostellung substituierten aromatischen Amidokörper besitzen aber immerhin noch orthoständige Wasserstoffatome, welche einen hindernden Einfluss auf die Ringbildung ausüben können, wenn derselbe auch nicht so gross ist, dass die Ringschliessung ganz unterbleibt. Wenn daher ein Einfluss dieser Wasserstoffatome überhaupt vorhanden ist, so wird er sich höchstens durch eine Verzögerung der Reaktion geltend machen können. Beim Benzylamin ist die Amidogruppe dem Einfluss des Benzolkerns entrückt, die Wasserstoffatome der Methylengruppe aber können wegen der freien Beweglichkeit des Methylenkohlenstoffs nicht den sterischen Einfluss ausüben, wie die durch die ringförmige Konstitution des Benzols festgelegten Wasserstoffatome desselben."

Dem entsprach vollkommen der Verlauf der Reaktion bei der Einwirkung von Benzylamin auf o-Xylylenbromid. Es reagierte viel energischer als die früher erwähnten Amine und das Kondensationsprodukt, N-Benzyldihydroisoindol: $C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\end{>}N - CH_2 - C_6H_5$ zeigte deutlich ausgeprägte Neigung zur Salzbildung, im Gegensatz zu den vorerwähnten Diaminen, die stets neutrale, in Salzsäure garnicht oder nur schwierig lösliche Körper darstellten.

Dass die Reaktion nicht immer eindeutig unter Ringschliessung oder Diaminbildung verläuft, hat sich bei späteren Untersuchungen[1]) im Verhalten des Anilins gezeigt. Wirkt dieses in grossem Ueberschusse auf o-Xylylenbromid ein, so entsteht neben dem Isoindolderivat in geringer Menge auch das der o-Tolyl-Verbindung entsprechende Diphenyl-o-xylylendiamin:

$$C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}$$

$$+ 2C_6H_5 \cdot NH_2 = C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CH_2 - NH - C_6H_5\\CH_2 - NH - C_6H_5\end{matrix}\end{>} + 2HBr.$$

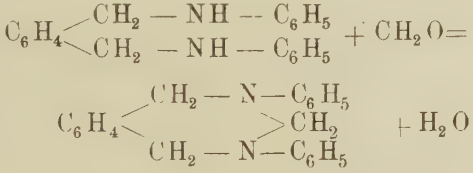
---

[1]) Ber. 31. 1708. Anmerkung.

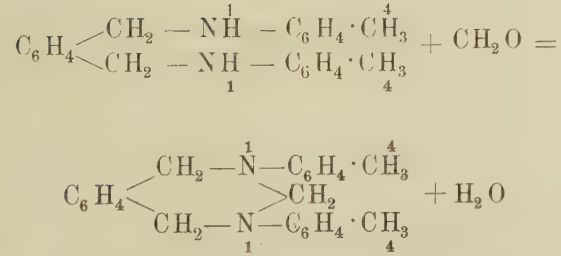
Dasselbe ist im Gegensatz zum Phenyldihydroisoindol in konzentrierter Salzsäure unlöslich und kann dadurch von diesem getrennt werden.

Auf Anraten von Herrn Dr. Scholtz, dem ich die Anregung zu vorliegender Arbeit verdanke, untersuchte ich daher das Verhalten von o-Xylylenbromid gegen einen grossen Ueberschuss von p-Toluidin und fand in der Folge die Vermutung, dass unter den gewählten Bedingungen auch hier das Xylylendiaminderivat entstehen würde, bestätigt. Auch das, allerdings nur in geringer Menge entstandene p-Tolyl-o-Xylylendiamin zeichnete sich durch seine Unlöslichkeit in konzentrierter Salzsäure aus, die zu seiner Trennung von dem p-Tolyl-dihydroisoindol diente.

Von den beiden letztgenannten Diaminen zeigte die kurz vorher erwähnte o-Tolyl-Verbindung einen charakteristischen Unterschied. Während nämlich jene beiden mit Formaldehyd unter Wasseraustritt und Bildung eines siebengliedrigen Ringsystems sehr leicht reagieren:



und



tritt die gleiche Kondensation zwischen Formaldehyd und Di-o-tolyl-o-xylylendiamin nicht ein. Nach den früheren

Beobachtungen über den Einfluss von Orthosubstituenten auf den Eintritt der Ringbildung darf das Ausbleiben derselben auch hier der orthoständigen Methylgruppe zugeschrieben werden.

Die Absicht, zu untersuchen, ob die gleiche Gesetzmässigkeit in der Wirkung der Orthosubstituenten sich auch dann zeigt, wenn man das o-Xylylenbromid durch andere Bromide ersetzt, führte zu der Prüfung des Verhaltens von 1,4-Dibrompentan: $CH_2Br - CH_2 - CH_2 - CHBr - CH_3$ gegen primäre und sekundäre Amine[1]). Die Umsetzung trat, wenn auch langsamer, in allen untersuchten Fällen in dem beim o-Xylylenbromid beobachteten Sinne ein. So reagierte das 1,4-Dibrompentan mit Anilin unter Bildung eines Pyrrolidinderivates, des N-Phenyl-α-Methylpyrrolidins:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CHBr \cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad + C_6H_5NH_2 = \\ CH_2 - CH_2Br \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \cdot \\ CH_2 - CH \\ | \qquad >N \cdot C_6H_5 + 2HBr\ , \\ CH_2 - CH_2 \end{array}$$

p-Toluidin führte zum N-Tolyl-α-Methylpyrrolidin. Beim o-Toluidin hingegen blieb die Ringschliessung aus und es entstand, wie zu erwarten, das 1,4-Di-o-toluidinpentan:

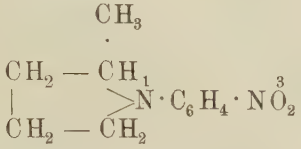
$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH - CH_3 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ {}^1NH \qquad\qquad\qquad\qquad {}^1NH \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ C_6H_4 - {}_2CH_3 \qquad\qquad C_6H_4 - {}_2CH_3 \end{array}$$

Die Untersuchung erstreckte sich weiter auf die Wirkung der Nitrogruppe. Auch hier zeigte sich der Einfluss des

---

[1]) M. Scholtz und P. Friemelt. Ber. 32. 848 ff.

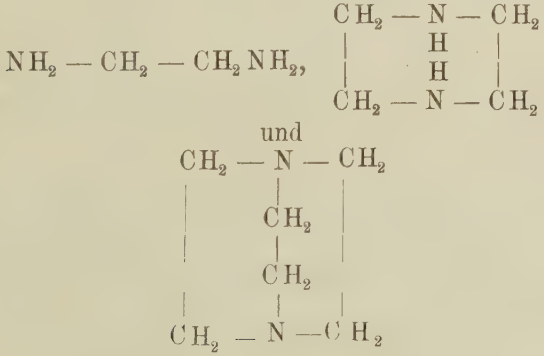
Orthosubstituenten, indem m-Nitranilin mit 1,4-Dibrompentan zur Bildung von N-m-nitrophenyl-α-Methylpyrrolidin



führte, während das o-Nitranilin 1,4-Di-o-nitranilin-pentan lieferte.

Da meinen Versuchen, Kondensationen unter Ringbildung herbeizuführen, sekundäre Diamine als Ausgangsprodukte zu Grunde liegen, sei hier in Kürze einiger Untersuchungen über die Einwirkung von Aethylenbromid und Trimethylenbromid auf Ammoniak und primäre Amine Erwähnung gethan, die zu den ersten Repräsentanten dieser Klasse von organischen Körpern führten.

Die Einwirkung von Aethylenbromid auf Ammoniak hat zuerst Cloëz[1]) studiert; doch erkannte er noch nicht, dass die entstandenen drei Basen Diamine waren. A. W. Hofmann[2]), der sich ebenfalls mit dem Studium dieser Reaktion beschäftigte, hielt das Reaktionsprodukt für ein Gemisch von Aethylen-, Diaethylen- und Triaethylendiamin:



[1]) Jahresber. über die Fortschr. d. Chemie 1853, 468.
[2]) Compt. rend. XLVI. 255.

entstanden durch Einwirkung von einem, bezw. zwei und drei Molekülen Aethylenbromid auf zwei Moleküle Ammoniak unter Austritt von zwei, bezw. vier und sechs Molekülen Bromwasserstoff. Auch die ringförmige Konstitution des mit Piperazin identischen sekundären Diamins hat Hofmann zuerst festgestellt[1]).

Von den nicht ringförmig konstituierten sekundären Diaminen, die durch Einwirkung von einem Molekül Aethylenbromid auf zwei Moleküle eines primären Amins entstehen, ist in ersterer Linie zu erwähnen: Aethylendiphenyldiamin, 1859 von Hofmann[2]) durch Vermischen von einem Molekül Aethylenbromid mit vier Molekülen Anilin erhalten. Zwei Moleküle der Base dienen, wie aus der Gleichung ersichtlich, zur Bindung des frei werdenden Bromwasserstoffs:

$$C_2H_4Br_2 + 4C_6H_5NH_2 = \begin{matrix} CH_2 - NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2 - NH \cdot C_6H_5 \end{matrix} + 2C_6H_5NH_2 \cdot HBr.$$

Die Reaktion verlief jedoch nicht eindeutig im Sinne dieser Gleichung, sondern führte gleichzeitig zur Bildung von Diäthylendiphenyldiamin

$$C_6H_5 - N\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown\!\diagup \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix}N - C_6H_5,$$

das mit Diphenylpiperazin identisch ist und durch Einwirkung von zwei Molekülen Aethylenbromid auf zwei Moleküle Anilin entsteht.

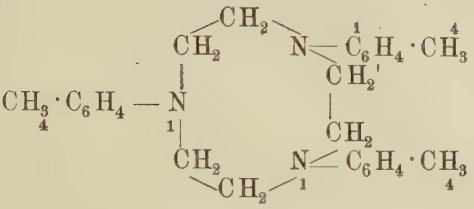
Von den entsprechenden Ditolyldiaminen stellte zuerst Gretillat[3]) das Aethylendi-p-tolyldiamin durch Erhitzen von einem Molekül Aethylenbromid mit vier Molekülen p-Toluidin auf 140° dar, wobei als Nebenprodukt Triäthylentritolyltriamin entstand:

---

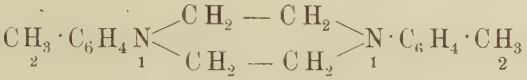
[1]) Ber. 23. 3297.

[2]) Jahresber. über die Fortschr. d. Chemie. 1859,388.

[3]) Jahresber. über die Fortschr. d. Chemie. 1873,693.



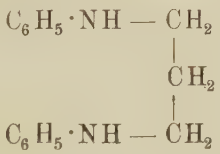
Schiltow[1]) erhielt bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf o-Toluidin das Aethylendi-o-tolyl-diamin und daneben in geringer Mengee Di-o-tolyl-piperazin:



Auf m-Toluidin wirkt Aethylenbromid unter Bildung von Äethylendi-m-tolyldiamin und Di-m-tolylpiperazin[2]).

Die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Ammoniak haben E. Fischer und H. Koch[3]) untersucht. Wurde Trimethylenbromid mit bei 0° gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung versetzt, so resultierte schon bei Zimmertemperatur ein Gemisch von bromwasserstoffsauren Salzen. Diese wurden durch Alkali zersetzt und aus stark konzentrierter Lösung mit konzentrierter Salzsäure salzsaures Trimethylendiamin in prächtigen Krystallen abgeschieden.

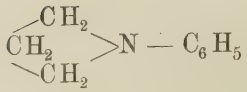
Hanssen[4]) erhielt aus Trimethylenbromid und Anilin das Diphenyltrimethylendiamin:



Scholtz[5]) fand später, dass sich neben dem Diamin in geringer Menge auch ein Imin, das N-Phenyl-Trimethylenimin

---

[1]) Vergl. Bischoff u. Nastvogel. Ber. 23,2031
[2]) Journ. of the Chem. Soc. 71, 426.
[3]) Ber. 17, 1799.
[4]) Ber. 20,781.
[5]) Ber. 32,2252



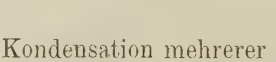
bildet.

Diese Reaktion entspricht völlig der oben erwähnten Bildung eines Pyrrolidinderivates aus Anilin und 1,4-Dibrompentan.

O-Toluidin hingegen zeigte sich für die Ringbildung nicht geeignet. Hier gelang es in keiner Weise, N-o-tolyltrimethylenimin zu isolieren.

Den Versuchen, derartige sekundäre Diamine mit Aldehyden zu kondensieren, gingen zahlreiche Untersuchungen über die Einwirkung von Aldehyden auf Ammoniak und Monamine voraus.

Ammoniak vereinigt sich mit Aldehyden bekanntlich zu Aldehyd-Ammoniaken:



die jedoch unter Kondensation mehrerer Moleküle und gleichzeitigem Wasseraustritt verschiedenartige Basen zu bilden vermögen.

Aehnlich, aber unter sofortigem Austritt von Wasser vereinigen sich die Aldehyde auch mit den primären und sekundären Aminen. Bemerkenswerte Forschungen auf diesem Gebiete hat Hugo Schiff gemacht, der in seiner Abhandlung „Eine neue Reihe organischer Diamine“ [3]) zahlreiche Beobachtungen niedergelegt hat, die er bei der Einwirkung von Aldehyden auf Anilin und verschiedene monosubstituierte Aniline gemacht hat. Er fand, dass Phenylamin mit Acetaldehyd zwei verschiedene Kondensationsprodukte giebt, indem sowohl ein Molekül als auch zwei Moleküle des Aldehyds auf zwei Moleküle der Base einwirken:

---

[3]) Ann. Suppl.-Band III, 370.

$$2\,C_6H_5\cdot NH_2 + CH_3\cdot CHO = \begin{matrix} C_6H_5-NH \\ | \\ CH\cdot CH_3 \\ | \\ C_6H_5-NH \end{matrix} + H_2O$$

$$2\,C_6H_5\cdot NH_2 + 2\,CH_3\cdot CHO = \begin{matrix} C_6H_5-N-CH\cdot CH_3 \\ | \\ C_6H_5-N-CH\cdot CH_3 \end{matrix} + 2\,H_2O$$

unter Bildung von mono- bezw. Di-Aethylidendiphenyldiamin.

Mit Valeraldehyd, Oenanthol, Benzaldehyd, Acroleïn und verschiedenen anderen Aldehyden trat Anilin stets unter Austritt von zwei Molekülen Wasser zusammen. Auf alkylierte Aniline, wie Aethylanilin und Allylanilin wirken Aldehyde unter Abspaltung eines Moleküls Wasser:

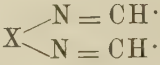
$$2\,C_6H_5\cdot NHR + X\cdot CHO = \begin{matrix} C_6H_5-N-R \\ | \\ CH-X \\ | \\ C_6H_5-N-R \end{matrix} + H_2O$$

Es sei erwähnt, dass Schiff in dieser allgemeinen Reaktion, die sich besonders glatt beim Oenonthol unter quantitativer Wasserabspaltung vollzieht, eine geeignete Methode sah, den typischen Wasserstoff organischer Basen, der durch die Aldehydreste völlig ersetzt wird, titrimetrisch zu bestimmen.

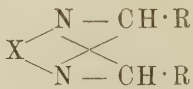
Primäre aromatische Diamine, deren Aminogruppen im Benzolkern sitzen, zeigen gegen Aldehyde ein verschiedenes Verhalten, je nachdem die Aminogruppen zu einander in Ortho- einerseits, oder in meta- bezw. para-Stellung andererseits stehen. Die Reaktion geht in allen Fällen unter Einwirkung eines Moleküls eines Diamins auf zwei Moleküle Aldehyd vor sich, wobei zwei Moleküle Wasser austreten. Während jedoch meta- und para-Diamine durch Säuren leicht spaltbare Körper liefern, entstehen aus den Ortho-Diaminen jenen isomere, aber sehr säurebeständige Körper, die von Ladenburg[1])

[1]) Ber. 11, 590 ff.

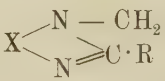
entdeckt und mit dem Namen „Aldehydine“ bezeichnet worden sind. Zum Unterschiede von den Aldehyd-Abkömmlingen der m- und p-Diamine



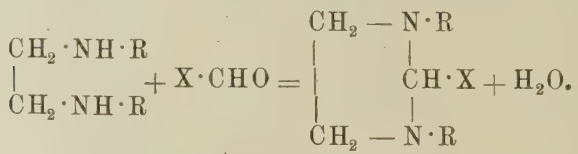
giebt ihnen Ladenburg folgende Strukturformel



um der die Aldehydine auszeichnenden Beständigkeit gegen Säuren auch in der Formulierung Ausdruck zu verleihen. Hinsberg[1]) stellte später folgende Strukturformel für die Aldehydine auf.



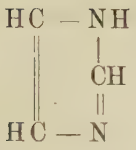
Da Aldehyde, wie oben erwähnt, mit alkylierten Anilinen in der Weise reagieren, dass unter Austritt eines Moleküls Wasser zwei Aminreste durch den Aldehydrest mit einander verbunden werden, so mussten der Fettreihe angehörige sekundäre Diamine durch Aldehyde in Stickstoff-Kohlenstoff-Ringsysteme übergeführt werden:



Den ersten Versuch, derartige sekundäre Diamine mit Aldehyden zu kondensieren hat Moos[2]) gemacht, dem dabei das Diphenylaethylendiamin als Ausgangsbase diente. Die Kondensation führt hier zu Körpern, die als Abkömmlinge des Glyoxalins (Imidazols) und zwar

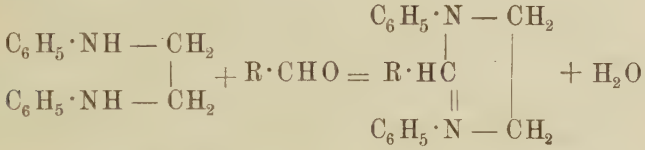
---

[1]) Ber. 29, 1499.
[2]) Ber. 20, 732.



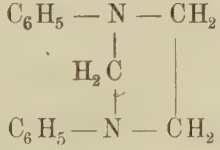
speziell des (unbekannten) Tetrahydroglyoxalins aufgefasst werden können.

Die von Moos angewandten Aldehyde — Benzoldehyd Cuminol, Salicylaldehyd, Anisaldehyd, Isobutylaldehyd und Oenanthol — reagierten alle in der durch die Gleichung angegebenen Weise:



Die so entstandenen Körper zeigen alle die charakteristische Eigenschaft, durch Erwärmen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in ihre Komponenten zu zerfallen.

Die Einwirkung von Formaldehyd auf Diphenylaethylendiamin hat Bischoff[1]) gelegentlich seiner „Studien über Verkettungen“ untersucht. Das entstandene Diphenyltetrahydroglyoxalin:



zeigte gegen verdünnte Säuren dasselbe Verhalten, wie die von Moos dargestellten Verbindungen.

In der Erwartung, dass die Reaktion von Aldehyden mit methylierten Derivaten des Aethylendiphenyldiamins in gleich bequemer Weise von statten gehen würde, untersuchte ich die Einwirkung von einigen Aldehyden auf die drei Aethylenditolyldiamine. Es zeigte sich dabei, wie zu erwarten,

[1]) Ber. 31,3255.

eine prinzipielle Verschiedenheit in dem Verhalten von p- und m-Tolylaethylendiamin einer- und der entsprechenden Orthoverbindung andererseits. Während jene, in alkoholischer Lösung mit Formaldehydlösung versetzt, momentan reagieren und schön krystallisierte Körper bilden, konnte aus dem Reaktionsprodrukt der Orthoverbindung mit Formaldehyd kein identifizierbarer Körper isoliert werden. Allerdings ist dieser Versuch nicht so beweisend, wie frühere bei Orthoverbindungen gemachte Beobachtungen, da auch das Ausgangsmaterial nicht zurück gewonnen werden konnte. In der Kälte findet keine Reaktion statt; beim Erwärmen aber tritt Bildung einer öligen Substanz ein, aus welcher in keiner Weise ein zur Charakterisierung geeigneter Körper gewonnen werden konnte. Da die m- und p-Verbindung gut krystallisierende und hoch schmelzende Substanzen darstellen, so lässt sich auch hier annehmen, dass die Reaktion bei der Orthoverbindung aus sterischen Gründen in anderer Richtung verläuft.

Mit Acetaldehyd lieferte nur die m-Verbindung ein Kondensationsprodukt; Aethylendi-p-tolyldiamin blieb unter denselben Bedingungen vollständig unangegriffen.

Die durch Kondensation mit Formaldehyd resultierenden Ditolyltetrahydroglyoxaline zeigten sich im Gegensatz zu den oben erwähnten entsprechenden Diphenyl-Verbindungen gegen verdünnte Säuren völlig beständig. Das aus Aethylendi-m-tolyl-diamin und Acetaldehyd entstandene 2-Methyl-1, 3-di-m-tolyl-tetrahydroglyoxalin wird dagegen durch verdünnte Salzsäure leicht unter Aldehydentwicklung zersetzt.

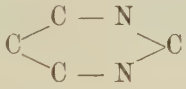
Dass auch 1, 3-Diamine mit Formaldehyd unter Bildung von Hexahydropyrimidinderivaten reagieren, ist von M. Scholtz [1]) an dem zuerst von Hanssen [2]) aus Trimethylenbromid und Anilin dargestellten Diphenyltrimethylendiamin gezeigt worden:

[1]) Ber. 32,2253.
[2]) Ber. 20,781.

$$\begin{array}{l} CH_2 - NH \cdot C_6H_5 \\ CH_2 \qquad\qquad + CH_2O \\ CH_2 - NH \cdot C_6H_5 \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CH_2 - N - C_6H_5 \\ CH_2 \qquad\quad > CH_2 + H_2O \\ CH_2 - N - C_6H_5 \end{array}$$

Das Eintreten dieser Reaktion war insofern überraschend, als C. A. Bischoff bei seinen „Studien über Verkettungen" die Beobachtung gemacht hat, dass Di-p-tolyl-trimethylendiamin mit Formaldehyd nicht reagiert, was ihn zu der Vermutung veranlasste, dass, da die zahlreichen, bisher bekannten Abkömmlinge des Sechsringes



entweder doppelte Bindungen oder zwischen den beiden Stickstoffatomen eine Carbonylgruppe enthalten, diese beiden Faktoren räumlich günstigen Verhältnisse für die Richtungen der Stickstoffvalenzen zum Ringschluss bieten[1]). Der leichte Eintritt der Reaktion beim Diphenyltrimethylendiamin im Gegensatz zum Ausbleiben derselben bei der p-Tolyl-Verbindung ist indessen durch sterische Gründe kaum zu erklären. Auch Scholtz[2]) gelang es trotz mehrfachen Wechsels der Versuchsbedingungen nicht, die Kondensation des Di-p-tolyl-trimethylendiamins mit Formaldehyd herbeizuführen. Auch das Di-o-tolyl-trimethylendiamin reagiert, wie Scholtz[3]) gezeigt hat, nicht mit Formaldehyd. Ein den Ringschluss verhindernder Einfluss des Orthosubstituenten wäre auch hier nicht ausgeschlossen; doch deutet das Verhalten der

---

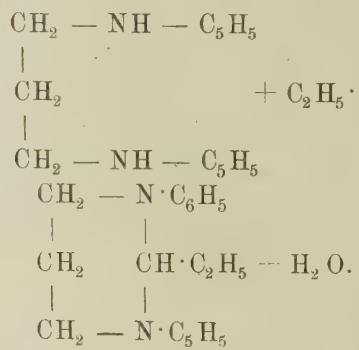
[1]) Ber. 31. 3257.
[2]) Ber. 32. 2253.
[3]) a. a. O.

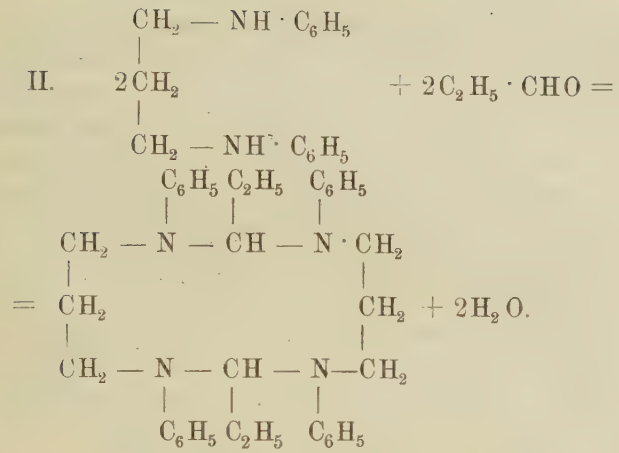
para-Verbindung darauf hin, dass die Ursache des Ausbleibens der Reaktion anderer Natur sein muss.

Es schien nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich diese 1, 3-Diamine gegen andere Aldehyde verhalten, beziehungsweise, ob höhere Homologe des Formaldehyds geeigneter sein würden, den Ringschluss herbeizuführen. Die Versuche wurden nur mit den beiden erstgenannten Verbindungen, dem Diphenyl- und dem Di-p-tolyltrimethylendiamin angestellt, und zwar mit Benzaldehyd, Acetaldehyd und Propylaldehyd. Benzaldehyd wirkte in alkoholischer Lösung auf die beiden Substanzen weder in der Kälte noch bei längerem Erwärmen ein; in beiden Fällen wurde stets das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten. Acetaldehyd gab mit beiden Körpern nach mehrstündigem Stehen in alkoholischer Lösung ölige, sehr unbeständige Verbindungen, welche durch Säuren unter Aldehyd-Entwicklung zersetzt wurden.

Bessere Resultate gab Propionaldehyd. Hier lieferte jedes der beiden soeben genannten Diamine zwei verschiedene Verbindungen, von denen die eine, wie die Molekulargewichtsbestimmung zeigt, aus zwei Molekülen des Diamins und zwei Molekülen Aldehyd entstanden ist. Die Reaktion ist demnach im Sinne der beiden folgenden Gleichungen verlaufen:

I.





Das Trimethylen-di-p-tolyldiamin verhält sich mithin nur dem sonst so reaktionsfähigen Formaldehyd gegenüber indifferent, während es mit Propylaldehyd reagiert.

Seit Wöhlers denkwürdiger Harnstoffsynthese im Jahre 1828 sind zahlreiche Versuche gemacht worden, auch auf anderen Wegen zum Harnstoff zu gelangen. Unter diesen Versuchen ist eine Arbeit von Regnault[1]) für vorliegende Abhandlung von besonderem Interesse, weil der in ihr beschriebene Weg auf der Einwirkung von Phosgen auf Ammoniak basiert, der die Grundlage für die Darstellung von Säureamiden überhaupt geworden ist.

Regnault erhielt bei seinem Versuche eine weisse Salzmasse, die sich in ihren Reaktionen wie ein Gemisch von Carbamid und Salmiak verhielt. Da aber in der wässrigen Lösung dieser Mischung durch Salpetersäure keine Fällung eintrat, während beim Hinzubringen von Harnstoff sogleich ein Niederschlag von Harnstoffnitrat entstand, so folgerte Regnault, dass wohl Carbamid entstanden, dieses aber von

[1]) Ann. chim. phys. 69. 180. (1838)

Harnstoff verschieden sei. Dem gegenüber wies Natanson[1]) nach, dass bei Anwendung vollkommen trockener Gase soviel Harnstoff gebildet wird, dass er durch die Reaktion mit Salpetersäure, die ziemlich konzentrierte Lösungen erfordert, entdeckt werden kann. Die ganze Menge des entstandenen Harnstoffs konnte er dadurch erhalten, dass er die Salzmasse mit überschüssigem Barytwasser versetzte, um den Salmiak zu zersetzen, dann über Schwefelsäure trocknete und nun den Harnstoff mit absolutem Alkohol auszog.

Spätere Untersuchungen von G. Bouchardt[2]) haben gezeigt, dass die Reaktion jedoch nicht einheitlich nach der Gleichung:

$$CO\,Cl_2 + 2NH_3 = CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2HCl$$

verläuft, da die beiden Gase auch in anderen Mengenverhältnissen auf einander einwirken. So entstehen als Nebenprodukte: der Hauptmenge nach Guanidin, ausserdem Cyanursäure und Ammelid:

$$CO\,Cl_2 + 3NH_3 = NH = C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + H_2O + 2HCl$$

Guanidin

$$3\,CO\,Cl_2 + 3NH_3 = (CN)_3(OH)_3 + 6HCl$$

Cyanursäure

$$3\,CO\,Cl_2 + 4NH_3 = (CN)_3NH_2(OH)_2 + H_2O + 6HCl.$$

Ammelid

Wesentlich einfacher gestaltet sich der Vorgang bei der Kondensation von Aminen mit Chlorkohlenoxyd. Zwei Moleküle Anilin reagieren nach A. W. Hofmann[3]) mit einem Molekül Carbonylchlorid unter Bildung von symetrischem Diphenylharnstoff:

$$2\,C_6H_5\cdot NH_2 + COCl_2 = CO\begin{matrix}NH\cdot C_6H_5\\NH\cdot C_6H_5\end{matrix} + 2HCl,$$

[1]) Ann. 98. 288.
[2]) Ann. 154. 354.
[3]) Ann. 70. 138.

wobei natürlich, wie auch bei der Harnstoffdarstellung überschüssige Base die freiwerdende Salzsäure bindet. Analog erhielt Michler[1]) aus Para-Toluidin s-di-p-Tolyl-Harnstoff. Das Entstehen von Nebenprodukten scheint in diesen Fällen nicht beobachtet worden zu sein. Während demnach primäre aromatische Amine nur zu Harnstoffderivaten führen, zeigten die Untersuchungen Michler's über mehrfach substituierte Harnstoffe[2]), dass sekundäre aromatische Amine mit Carbonylchlorid unter Bildung eines Chlorides reagieren:

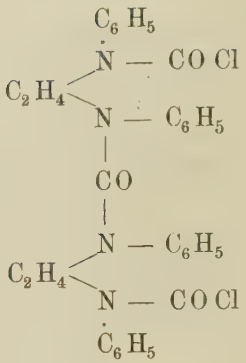
$$2\,NHR\cdot R' + COCl_2 = CO\begin{matrix}Cl\\ NR\cdot R'\end{matrix} + NHR\cdot R'\cdot HCl.$$

Für sekundäre aromatische Diamine liess sich hiernach voraussehen, dass sie mit Carbonylchlorid Dichloride von entsprechender Zusammensetzung bilden würden.

Da nach Hanssen[3]) die fetten Amine durch Phosgen in Harnstoffderivate übergehen, so war anzunehmen, dass Diamine der Fettreihe mit aromatischen Substituenten mit Carbonylchlorid, ihrer Zusammensetzung gemäss, gleichzeitig zu Harnstoffderivaten und Dichloriden führen würden. Diese Annahme wurde auch durch Versuche Hanssens bestätigt, der das Entstehen eines solchen Dichlorides neben dem entsprechenden Harnstoffderivat am Aethylendiphenyldiamin nachgewiesen hat[4]). Abweichend von Michler und Keller[5]), die angeben, bei der Einwirkung von Phosgen auf Aethylendiphenyldiamin den Aethylendiphenylharnstoff und ein unbeständiges Chlorid von folgender Zusammensetzung erhalten zu haben:

---

[1]) Ber. 9. 714.
[2]) Ber. 9. 396.
[3]) Ber. 20. 783. Anmerk.
[4]) Ber. 20. 784.
[5]) Ber. 14. 2183.



erhielt Hanssen ein völlig beständiges Chlorid, dem nach der Analyse die Formel:

$$C_6H_5 - \overset{COCl}{\overset{|}{N}} - CH_2 - CH_2 - \overset{C.OCl}{\overset{|}{N}} - C_6H_5$$

zugeschrieben werden musste und das als das Dichlorid der Aethylendicarbanilsäure aufzufassen ist.

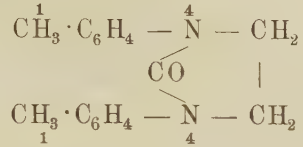
Während Hanssen[1]) auch beim Trimethylendiphenyldiamin das Entstehen beider Körper feststellte, konnte M. Scholtz[2]) beim Trimethylen-di-p-tolyl-diamin die Harnstoffbildung unter keiner Bedingung herbeiführen; er erhielt stets nur das Dichlorid der Trimethylendi-p-tolyl-dicarbonsäure.

Eine Erklärung für das Ausbleiben der Ringschliessung ist für diesen Fall vorläufig ebenso unmöglich, wie für das Ausbleiben einer Reaktion derselben Verbindung mit Formaldehyd. Eigentümlich ist es auch insofern, als bei dem entsprechenden 1, 2-Diamin, dem Aethylen-di-p-tolyl-diamin, nach Michler und Keller[3]) durch Phosgen leicht Ringschluss eintritt.

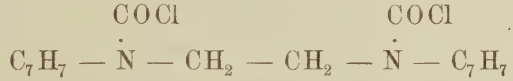
Bei meinen Versuchen über die Einwirkung von Phosgen auf die drei Aethylen-di-tolyl-diamine kam ich zu dem-

[1]) Ber. 20, 781.
[2]) Ber. 32, 2253.
[3]) Ber. 14, 2183.

selben Resultat. Michler und Keller geben jedoch an, bei der p-Verbindung neben dem Harnstoffderivat ein zersetzliches Chorid erhalten zu haben, dass beim Erhitzen Ströme von Chlorkohlenoxyd entwickelte und nicht rein dargestellt werden konnte. Auch ich erhielt neben der Harnstoffverbindung:



ein Chlorid, und zwar differierte sein Schmelzpunkt (157—158°) mit dem von Michler und Keller angegeben (155°) nur um 2—3°; jedoch zeigte es sich vollkommen beständig und erlitt auch beim Erhitzen keine Zersetzung. Seine Analyse bestätigte die erwartete Konstitutionsformel:



Michler und Keller zogen aus ihren Beobachtungen den Schluss, dass ihnen eine neue Klasse von Harnstoffderivaten vorgelegen habe, „welche durch die merkwürdige Eigenschaft charakterisiert sind, beim Erhitzen ganz glatt Phosgen abzuspalten und in Harnstoffe überzugehen.“

Dieser Annahme steht ausser meinen Beobachtungen am Di-p-tolyl-äthylendiamin auch die Thatsache entgegen, dass Hanssen beim Diphenyläthylendiamin ebenfalls nur ein beständiges Chlorid erhielt.

Di-m-tolyl-äthylendiamin reagiert mit Carbonylchlorid in derselben Weise, wie die Para-Verbindung. Das Harnstoffderivat konnte ich durch seine etwas geringere Löslichkeit in verdünntem Alkohol von dem entstandenen Chloride trennen. Letzteres dagegen war seiner geringen Menge und seiner grossen Löslichkeit wegen nicht rein zu erhalten; doch wird man ihm mit Recht die der Para-Verbindung analoge Formel:

$$CH_3 \cdot C_6H_4 - \overset{COCl}{\underset{3}{N}} - CH_2 - CH_2 - \overset{COCl}{\underset{1}{N}} - C_6H_4 - CH_3$$

zuschreiben können. Eine Aenderung des Schmelzpunktes beim Erhitzen, beziehungsweise ein Uebergehen in den höher schmelzenden Di-m-tolyl-aethylenharnstoff unter Phosgenentwicklung fand auch bei diesem Chlorid nicht statt.

Das Aethylen-di-ortho-tolyldiamin zeigte sich der Harnstoff-Bildung nicht zugänglich, während das Chlorid auch hier leicht zu erhalten war.

Dass dem Ausbleiben der Ringbildung hier eine auf den Orthosubstituenten zurückzuführende sterische Hinderung zu Grunde liegt, ist indessen nicht anzunehmen, da, wie früher gezeigt worden ist, auch bei Trimethylendi-p-tolyldiamin

$$\overset{1}{CH_3} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{4}{N}H - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \overset{1}{N}H - C^3H_4 \cdot \overset{4}{C}H_3$$

nur die Bildung des Dichlorids zu beobachten ist[1]), während andererseits nach den Untersuchungen von Trapesonsjanz[2]) das ganz analog konstituierte Propylen-di-ortho-tolyldiamin:

$$\overset{1}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{2}{N}H - CH(CH_3) - CH_2 - \overset{1}{N}H \cdot C_6H_4 \cdot \overset{2}{C}H_3$$

mit Carbonylchlorid unter Harnstoffbildung reagiert.

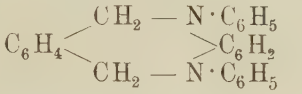
---

[1]) Scholtz, Ber. 32,2253.
[2]) Ber. 25,3276.

Experimenteller Teil

1. Einwirkung von Aldehyden auf Diamine:

Methylen-diphenyl-o-xylylendiamin



Die Ausgangsbase, das Diphenyl-o-xylylendiamin wurde nach der von M. Scholtz[1]) angegebenen Methode dargestellt.

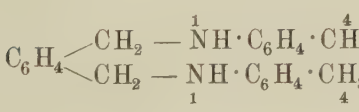
Versetzt man eine alkoholische Lösung derselben bis zur beginnenden Trübung mit 40-prozentiger, wässriger Formaldehydlösung und erhitzt bis zum Sieden, so scheidet sich ein krystallinischer Körper ab, der, in Alkohol schwer löslich, aus diesem in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 196° erhalten wird. Die Analyse zeigt, dass der Körper aus Diphenyl-o-xylylendiamin und Formaldehyd unter Wasseraustritt entstanden ist.

I. 0,1728 gr Substanz gaben 0,5440 gr CO_2 und 0,1072 gr H_2O.

II. 0,2936 gr Substanz gaben bei 747 mm Luftdruck und 19° C. 24,5 cc N.

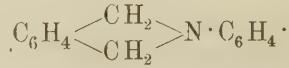
$C_{21}H_{20}N_2$. Berechnet: C 83,9; H : 6,7; N 9,4
Gefunden: C 83,9; H : 6,8; N 9,6.

Di-p-tolyl-o-xylylendiamin,



[1]) Ber. 31. 1708.

Bei der Einwirkung von o-Xylylenbromid auf p-Toluidin ist früher von Scholtz die Entstehung von p-Tolyl-dihydroisoindol,



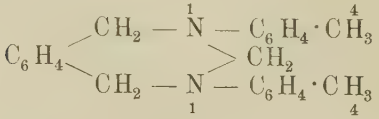
beobachtet worden[1]). Ich versuchte, ob sich nicht auch hier, wie bei der Einwirkung von Anilin auf o-Xylylenbromid, durch Anwendung eines grossen Ueberschusses von p-Toluidin, neben dem am Stickstoff substituierten Dihydroisoindol, das Xylylendiaminderivat gewinnen lässt.

5 gr o-Xylylenbromid wurden mit 20 gr p-Toluidin eine Stunde in alkoholischer Lösung gekocht und das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen. Der hierbei ausfallende Krystallbrei bestand der Hauptmenge nach aus p-Tolyl-dihydroisoindol, doch hinterblieb beim Auflösen desselben in konzentrierter Salzsäure ein hierin unlöslicher Körper, welcher das Di-p-tolyl-o-xylylendiamin darstellt. Dasselbe krystallisiert aus heissem Alkohol in farblosen Blättchen, die bei 112° schmelzen.

0,1437 gr Substanz gaben 0,4389 gr CO_2 und 0,1016 gr H_2O.

$C_{22}H_{24}N_2$. Berechnet: C 83,5; H 7,6
Gefunden: C 83,3; H 7,9.

Methylen-di-p-tolyl-o-xylylendiamin,



Wird die alkoholische Lösung des eben beschriebenen Körpers bis zur bleibenden Trübung mit Formaldehydlösung versetzt und erwärmt, so beginnt alsbald Krystallausscheidung.

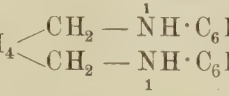
[1]) Ber. 31, 422.

Man erhält das Kondensationsprodukt aus Alkohol in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 159—160°.

0,1125 gr Substanz gaben 0,3474 gr CO_2 und 0,0765 gr H_2O.

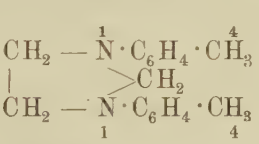
$C_{23}H_{24}N_2$. Berechnet: C 84,1; H 7,4
Gefunden: C 84,2; H 7,6

Das Di-o-tolyl-o-xylylendiamin



hingegen reagiert unter denselben Bedingungen nicht mit Formaldehyd; stets konnte die Ausgangsbase unverändert wiedererhalten werden.

Di-p-tolyl-tetrahydroglyoxalin,



Die drei Aethylenditolyldiamine:

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 — CH_2 — NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

sind sämtlich schon bekannt. Dieselben wurden nach der von Schiltow[2]) für die Orthoverbindung angegebenen Methode durch Erhitzen eines Gemisches von 2 Mol.-Gew. des betreffenden Toluidins mit 1 Mol.-Gew. trockener Soda und 1 Mol.-Gew. Aethylenbromid auf 140° gewonnen.

Wird das Aethylendi-p-tolyldiamin in Alkohol gelöst, Formaldehydlösung bis zur dauernden Trübung hinzugefügt und kurze Zeit erwärmt, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab. Dieselben sind in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, ebenso in Aether, leicht löslich in heissem Alkohol,

[1]) Ber. 31. 421.
[2]) Vergl. Bischoff u. Nastvogel, Ber. 23. 2031.

Aceton, Benzol und Eisessig. Aus Alkohol erhält man farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 176°.

0,2546 gr Substanz gaben 0,7545 gr CO_2 und 0,1830 gr H_2O.

$C_{17}H_{20}N_2$. Berechnet: C 80,9; H 8,0
Gefunden: C 80,8; H 8,0.

Di-m-tolyl-tetrahydroglyoxalin.

Die Kondensation von Aethylen-di-m-tolyldiamin mit Formaldehyd tritt unter denselben Bedingungen ein, wie bei der Para-Verbindung, und zwar sowohl hier, wie bei dieser, quantitativ. Das Reaktionsprodukt wird aus Alkohol in farblosen langen Prismen erhalten, die zwischen 100° und 101° schmelzen.

Es ist leicht löslich in heissem Alkohol, in Benzol und Aceton, wenig löslich in kaltem Alkohol.

0,1580 gr Substanz gaben 0,4710 gr CO_2 und 0,1145 gr H_2O.

$C_{17}H_{20}N_2$: Berechnet: C 80,9; H 8,0
Gefunden: C 81,1; H 8,1

Während bei allen bisher erwähnten Körpern einige Tropfen Formaldehydlösung genügten, um die den Eintritt der Reaction kennzeichnende Trübung hervorzubringen, musste bei dem Aethylendi-o-tolyl-diamin ein grosser Ueberschuss von Formaldehydlösung zugesetzt werden, ehe eine Trübung entstand. Diese verschwand beim Erwärmen wieder und beim Erkalten setzte sich an den Gefässwänden eine dünne Schicht eines dunkel gefärbten, öligen Körpers an, der in Alkohol unlöslich war. Alle Versuche, ihn zu reinigen blieben erfolglos, so dass von einer Untersuchung des Körpers Abstand genommen werden musste. Auch war es nicht möglich, aus der Mutterlauge unveränderte Ausgangsbase zurückzuerhalten.

Aethylendixylyldiamin,

$(CH_3)_2\,C_6H_3\cdot NH\cdot - CH_2 - CH_2 - NH\cdot C_6\,H_3(CH_3)_2$

Um auch das Verhalten eines zweiten Aethylendiaminderivates mit zur Aminogruppe orthoständiger Methylgruppe gegen Formaldehyd zu prüfen, stellte ich in analoger Weise wie die entsprechenden Tolyl-Verbindungen ein homologes Aethylendixylyldiamin dar:

2 Moleküle as-m-Xylydin werden mit einem Molekül trockner Soda auf 120—125° erhitzt, dann unter Schütteln ein Molekül Aethylenbromid hinzugegeben und am Rückflusskühler auf 140° — etwa eine halbe Stunde lang — erwärmt. Nach dem Erkalten der Schmelze wird alkalisch gemacht und das unangegriffene Xylidin mit Wasserdämpfen entfernt. Das Diamin scheidet sich beim Erkalten der alkalischen Flüssigkeit fest ab und wird aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet lange weisse Nadeln, die bei 71° schmelzen.

0,2060 gr gaben bei der Verbrennung 0,6097 gr CO_2 und 0,1680 gr H_2O.

$C_{18}H_{24}N_2$: Berechnet: C 80,5 H 9,0.
Gefunden: C 80,7 H 9,1.

Neben dieser Verbindung entstand hierbei auch — durch Einwirkung von 2 Molekülen Aethylenbromid auf 2 Moleküle des Amins — in geringer Menge Dixylylpiperazin,

$$(CH_3)_2\cdot C_6H_3\cdot N\begin{matrix}<CH_2 - CH_2>\\<CH_2 - CH_2>\end{matrix}N\cdot C_6H_3\,(CH_3)_2,$$

welches in Alkohol erheblich schwerer löslich ist, als das Aethylendixylyldiamin und daher leicht von diesem getrennt werden kann. Es bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 150°[1]).

[1]) Nachdem meine Untersuchung über die Einwirkung von as-m-Xylydin auf Aethylenbromid abgeschlossen war, erschien eine Arbeit von Senier u. Goodwin (Proc. Chem. Soc. 16,228 (1901), in welcher die beiden oben genannten Verbindungen ebenfalls beschrieben sind. Der Schmelzpunkt der ersteren ist dort zu 74—75° angegeben. ich fand denselben indessen nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant bei 71°.

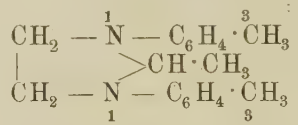
Analyse des Dixylylpiperazins:

0,1632 gr Substanz gaben 0,4875 gr CO_2 und 0,1308 gr H_2O

$C_{20}H_{26}N_2$: Berechnet: C 81,6; H 8,9.
Gefunden: C 81,5; H 9,0.

Eine Kondensation zwischen Formaldehyd und Aethylendixylyldiamin liess sich nicht herbeiführen, vielmehr war das Resultat des Versuches hier dasselbe wie beim Aethylendi-o-tolyldiamin.

2-Methyl-1,3-di-m-tolyl-tetrahydroglyoxalin,



Während es nicht immer gelingt, bei den besprochenen Kondensationen den Formaldehyd durch seine Homologen zu ersetzen, reagiert das Aethylen-di-m-tolyldiamin mit Acetaldehyd unter denselben Bedingungen wie mit Formaldehyd. Das entstehende Glyoxalinderivat ist aber nur von geringer Beständigkeit. Von Salzsäure wird es unter Aldehydentwickelung sofort zersetzt. Es bildet farblose Nadeln, die bei 83° schmelzen.

0,1490 gr Substanz gaben 0,4425 gr CO_2 und 0,1124 gr H_2O.

$C_{18}H_{22}N_2$: Berechnet: C 81,1; H 8,3.
Gefunden: C 81,0; H 8,4.

Aethylen-di-p-tolyl-diamin reagierte nicht mit Acetaldehyd; die Ausgangsbase wurde stets unverändert zurückerhalten.

Wie schon im theoretischen Teil erwähnt wurde, gelingt es nicht, Trimethylendiparatolyldiamin mit Formaldehyd

zu kondensieren[1]), während die Reaktion beim Trimethylendiphenyldiamin leicht eintritt[2]).

Ich prüfte nun das Verhalten dieser beiden Verbindungen gegen andere Aldehyde und konnte feststellen, dass sie nur gegenüber dem Formaldehyd eine verschiedene Reaktionsfähigkeit besitzen, sich gegen die Homologen desselben aber völlig gleich verhalten.

Zur Darstellung der Ausgangsbasen bediente ich mich auf Anraten von Herrn Dr. Scholtz eines, von dem früher[3]) von ihm selbst angewandten etwas abweichenden Verfahrens:

I. Trimethylendiphenyldiamin:

1 Molekül Trimethylenbromid wurde mit 4 Molekülen Anilin in alkoholischer Lösung 5—6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdampfen des Alkohols wurde das unverbrauchte Anilin mit Wasserdämpfen entfernt und das entstandene Diamin in Aether aufgenommen. Die wässerige Lösung der bromwasserstoffsauren Salze wurde alkalisch gemacht und aus dem sich abscheidenden Basengemische das Anilin wieder mit Wasserdämpfen entfernt. Das zurückbleibende Oel wurde in Aether aufgenommen, die beiden ätherischen Lösungen vereinigt, getrocknet, und die Diaminbase durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Sie wurde durch das schwefelsaure Salz als rein charakterisiert, das den von Hanssen[4]) angegebenen Schmelzpunkt 156° zeigte. Die Ausbeute war bei dieser Darstellungsmethode bedeutend grösser, als bei der früher angewandten, wo die bromwasserstoffsauren Salze unberücksichtigt gelassen wurden und daher ein grosser Teil, an Bromwasserstoff gebundenes Diamin mit dem Bromhydrat des Anilins verloren ging.

---

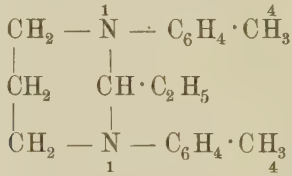
[1]) Bischoff, Ber. 31,3257 und Scholtz, Ber. 32,2253.
[2]) a. a. O. (Scholtz).
[3]) Nach Hanssen: Ber. 20,781 und M. Scholtz, Ber. 32,2253
[4]) Ber. 20,78

II. Trymetylen-di-p-tolyldiamin.

Der auf demselben Wege wie die Diphenylverbindung aus 1 Molekül Trimethylenbromid und 4 Molekülen Para-Toluidin erhaltene Körper wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Acetaldehyd erwies sich zur Kondensation als ungeeignet. Derselbe giebt mit beiden Diaminen an der Luft leicht zersetzliche ölige Produkte, welche unter der Einwirkung von Salzsäure sofort Aldehyd abspalten. Hingegen liefert Propylaldehyd mit jedem der beiden Diamine zwei beständige Verbindungen.

2-Aethyl-1,3-p-tolyl-hexahydropyrimidin



Giebt man zur alkoholischen Lösung des Trimethylendi-p-tolyldiamins Propionaldehyd in grossem Ueberschuss, so scheidet sich im Laufe mehrerer Stunden ein fester Bodensatz ab, welcher aus zwei Substanzen besteht, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aether getrennt werden können. Die in Aether leicht lösliche Verbindung wird aus diesem Lösungsmittel durch Alkohol als ein nicht krystallisierendes, weisses Pulver vom Schmelzpunkt 98° ausgefällt. Auch in Benzol ist dasselbe leicht, in Alkohol sehr schwer löslich.

0,2113 gr Substanz gaben
0,6355 gr CO_2 und 0,1780 gr H_2O.

$C_{20}H_{26}N_2$. Berechnet: C 81,6; H 8,9
Gefunden: C 82,0; H 9,4.

Die in Aether schwer lösliche Substanz wird aus Benzol in kurzen farblosen Prismen erhalten, die bei 230° sich zu bräunen beginnen und bei 268° schmelzen. Wie die Analyse zeigt, hat die Verbindung dieselbe prozentische Zusammensetzung, wie der bei 98° schmelzende ätherlösliche Teil des Reaktionsproduktes.

I. 0,1627 gr Substanz gaben
0,4852 gr CO_2 und 0,1315 gr H_2O.

II. 0,2418 gr Substanz gaben
19,2 cc N bei 17,5° und
766,2 mm Luftdruck.

$C_{20}H_{26}N_2$. Berechnet: C 81,6; H 8,9; N 9,5
Gefunden: C 81,3; H 9,0; N 9,4.

Die nach der Siedepunktsmethode in Benzollösung ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab bei Anwendung von 0,177 gr Substanz in 17,40 gr Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0,041°. Unter Zugrundelegung der Konstanten 26 für Benzol berechnet sich hiernach das Molekulargewicht auf 644. Demnach kann der Verbindung die Formel $(C_{20}H_{26}N_2)_2$ zugeschrieben werden, deren Molekulargewicht 588 beträgt.

Auch mit Trimethylendiphenyldiamin liefert Propionaldehyd zwei Verbindungen, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aether getrennt werden können, doch gelang es nicht, dieselben völlig rein zu erhalten. Die in Aether leicht lösliche Substanz stellt ein amorphes Pulver dar, welches unscharf bei ca. 90° schmilzt; die schwer lösliche Verbindung lässt sich zwar aus Benzol umkrystallisieren und wird dann in mikroskopischen farblosen Prismen erhalten, die bei 250° schmelzen, doch zeigen beide Verbindungen bei der Analyse gegenüber der Formel $C_{18}H_{22}N_2$ stets einen um ca. 0,8 Prozent zu hohen Kohlenstoffgehalt.

Es wurde auch ein Versuch gemacht, die beiden letztgenannten Diamine mit Benzaldehyd zu kondensieren; doch

trat weder bei Zimmertemperatur noch beim Erwärmen der alkoholischen Lösung der Basen mit dem Aldehyd auf dem Wasserbade eine Reaktion ein, so dass die Ausgangsbasen unverändert zurückerhalten werden konnten.

Es sei noch erwähnt, dass sich die Reaktion von Trimethylendiphenyldiamin und Trimethylendi-p-tolyldiamin mit Acet- und mit Propionaldehyd nur unvollständig vollzieht, während Formaldehyd in den oben angeführten Fällen quantitative Ausbeuten lieferte. Hier konnte, selbst bei Anwendung sehr grosser Ueberschüsse der Aldehyde noch nach wochenlangem Stehen bei Zimmertemperatur in der Mutterlauge vom Reaktionspunkt unveränderte Ausgangsbase nachgewiesen werden.

2. Einwirkung von Carbonylchlorid auf Diamine.

Zur Prüfung des Verhaltens von Aethylendi-o-tolyldiamin gegen Carbonylchlorid wurde die Lösung des Diamins in Benzol mit einer Lösung von Phosgen in Toluol versetzt. Es tritt hierbei sofort Erwärmung ein, während sich salzsaure Base abscheidet. Die von dieser abfiltrierte Flüssigkeit hinterlässt beim Eindunsten einen krystallinischen Körper, der aus Alkohol in farblosen Nadeln gewonnen wird, deren Schmelzpunkt bei 163° liegt. Die Verbindung ist chlorhaltig und stellt das Dichlorid der Di-o-tolyl-aethylendicarbaminsäure dar:

$$\overset{1}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{2}{N} - CH_2 - CH_2 - \overset{1}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{2}{C}H_3$$
$$\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad COCl \qquad\qquad\quad COCl$$

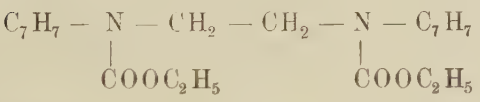
Analyse. I: 0,1904 gr Substanz gaben 0,4146 gr CO_2 und 0,0892 gr H_2O.

II: 0,3151 gr Substanz gaben 20,5 ccm N bei 12° und 743,1 mm Luftdruck.

$C_{18}H_{18}N_2O_2Cl_2$. Berechnet: C 59,2; H 5,0; N 7,7.
Gefunden: C 59,4; H 5,2; N 7,6.

Ihrer Natur als Säurechlorid entsprechend reagiert die Verbindung sehr leicht mit Natriumäthylat unter Bildung eines Esters. Wird das Chlorid in absolutem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung der berechneten Menge Natriumäthylat versetzt, so tritt sofort Abscheidung von Chlornatrium ein. Die hiervon abfiltrierte Flüssigkeit hinterlässt beim Eindunsten ein Oel, welches beim Verreiben mit Wasser fest wird. Zur vollständigen Entfernung des Chlornatriums wurde so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis dieses chlorfrei war. In Alkohol ist die Verbindung sehr leicht löslich und wird aus demselben durch Ausfällen mit Wasser als farbloses Krystallpulver erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 79°. Wie die Analyse zeigt, hat ein Ersatz der beiden Chloratome durch zwei Aethoxylgruppen stattgefunden, sodass

Di-o-tolyl-äthylendiurethan

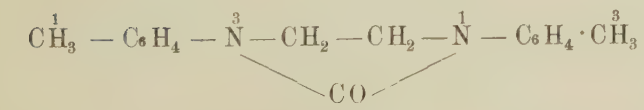


entstanden ist.

0,1583 gr Substanz gaben 0,4000 gr CO_2
und 0,1075 gr. H_2O.

$C_{22}H_{28}N_2O_4$. Berechnet: C 68,7; H 7,3.
Gefunden: C 68,9; H 7,6.

Aethylendimetatolylharnstoff,



Während bei der Einwirkung von Carbonylchlorid auf Aethylendi-o-tolyldiamin die Entstehung eines cyclischen

Harnstoffderivats nicht beobachtet werden konnte, findet dieselbe bei Anwendung der m-Verbindung sehr leicht statt. Der Harnstoff bildet sich neben dem Chlorid und kann von diesem durch seine geringere Löslichkeit in Alkohol getrennt werden. Er bildet farblose glänzende Blättchen, die bei 146° schmelzen.

0,0669 gr Substanz gaben 0,1890 gr CO_2 und 0,0435 gr H_2O.

$C_{17}H_{18}N_2O$ Berechnet: C 76,7; H 6,8.
Gefunden: C 77,1; H 7,3.

Neben dem Harnstoff entstand ein in Alkohol sehr leicht lösliches Chlorid, das zwar in schönen weissen Nadeln krystallisiert, seiner geringen Menge und Leichtlöslichkeit wegen jedoch nicht analysenrein erhalten werden konnte.

Die Einwirkung von Carbonylchlorid auf Aethylen-di-p-tolyldiamin ist, wie bereits im theoretischen Teil erwähnt, schon von Michler und Keller[1]) untersucht worden, welche hierbei s-Aethylendi-p-tolylharnstoff und ein zersetzliches Chlorid erhielten.

Die Beständigkeit der beiden von mir erhaltenen Chloride, die beim Erwärmen keinerlei Veränderung erlitten, legte die Vermutung nahe, dass vielleicht auch bei der Para-Verbindung ein solches beständiges Chlorid zu erhalten sein würde.

Der Versuch, der in derselben Weise, wie bei der o-Verbindung angegeben, ausgeführt wurde, bestätigte diese Annahme. In der That entstand neben dem Harnstoffabkömmling ein Chlorid, das aus der alkoholischen Lösung des Reaktionsproduktes zuerst auskrystallisierte, während der Harnstoff in der Mutterlauge blieb. Es bildet kleine weisse

[1]) Ber. 14, 2184.

Tafeln, die zwischen 157 und 158° schmelzen und sich als völlig beständig erwiesen.

I. 0,1876 gr Substanz gaben 0,4085 gr CO_2 und 0,0900 gr H_2O.

II. 0,2985 gr Substanz gaben 20 cc N bei 14,2° und 749,4 mm Luftdruck.

$C_{18}H_{18}N_2O_2Cl_2$. Berechnet: C 59,2; H 5,0; N 7,7.
Gefunden: C 59,4; H 5,4; N 7,8.

Lebenslauf.

Ich, Konrad Jaross, katholischer Konfession, wurde am 4. März 1877 in Rawitsch, Provinz Posen, geboren. Meinen ersten Unterricht empfing ich auf der Elementarschule meiner Heimatstadt; später besuchte ich neun Jahre lang das Kgl. Realgymnasium daselbst, welches ich Ostern 1896 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Hieranf widmete ich mich in Berlin zwei Jahre dem Studium der Chemie, das ich von Ostern 1898 ab in Breslau fortsetzte. Hier bestand ich am 8. Mai 1899 das „Verbandsexamen“ und am 26. Juli 1901 das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Docenten:

v. Bezold, E. Fischer, H. Grimm, van t'Hoff, Landolt, Lasson, Neesen, Rosenheim, Schwarz, Stolze, A. Wagner, E. Warburg, Wichelhaus;

Ahrens, Baeumker, Bohn, Heydweiller, Hintze, Küster, Ladenburg, O. E. Meyer, Rosen, Scholtz, v. Tessen-Wesierski.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

I.

Es besteht eine nahe Beziehung zwischen Oberflächenbeschaffenheit und Löslichkeit von Körpern.

II.

Die katalytische Wirkung kolloïdaler Metalle und der im Organismus erzeugten Fermente beruht auf analogen Vorgängen.

III.

Unsere strukturchemischen Anschauungen genügen nicht, um die Existenz der drei 3-Methylharnsäuren zu erklären.